

IIW3

Modul Wärmelehre

Kritischer Punkt

Jeder Stoff kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase (oder in mehreren Zuständen gleichzeitig) auftreten. Die einzelnen Phasen können durch Zustandsgleichungen beschrieben werden. Für hinreichend hohe Temperaturen gilt für alle Gase die Zustandsgleichung des *idealen Gases*. Bei tieferen Temperaturen und hohen Drücken tritt Gasverflüssigung ein, d.h. die Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen können nicht mehr vernachlässigt werden, und es treten starke Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases auf. In diesem Bereich werden die flüssige und gasförmige Phase in guter Näherung durch die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung beschrieben.

Versuch IIW3 - Kritischer Punkt

Jeder Stoff kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase (oder in mehreren Zuständen gleichzeitig) auftreten. Die einzelnen Phasen können durch Zustandsgleichungen beschrieben werden. Für hinreichend hohe Temperaturen gilt für alle Gase die Zustandsgleichung des *idealen Gases*. Bei tieferen Temperaturen und hohen Drücken tritt Gasverflüssigung ein, d.h. die Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen können nicht mehr vernachlässigt werden, und es treten starke Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases auf. In diesem Bereich werden die flüssige und gasförmige Phase in guter Näherung durch die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung beschrieben.

1.1 Fragen zur Vorbereitung

- Was versteht man unter idealen und realen Gasen?
- Wodurch unterscheiden sie sich?
- Wie beschreibt man sie?
- Was versteht man unter der Kompressibilität von Flüssigkeiten?
- Was bezeichnet ein Phasenübergang?
- In welchem Zustand lässt sich Schwefelhexafluorid SF_6 durch welche Zustandsgleichung beschreiben und wieso?
- Weshalb muss die Ableitung der Zustandsgleichung am kritischen Punkt null ergeben?

1.2 Theorie

1.2.1 Einleitung

1869 entdeckte THOMAS ANDREWS folgende *Gaseigenschaft*:

Für jedes Gas gibt es eine Temperatur, die sogenannte kritische Temperatur, oberhalb welcher auch bei noch so hohem Druck eine Verflüssigung nicht mehr möglich ist.

Im vorliegenden Versuch soll nun der kritische Punkt des realen Gases SF_6 (Schwefelhexafluorid) untersucht werden.

1.2.2 Aggregatzustände eines Stoffes

Der Aggregatzustand eines Stoffes hängt von der kinetischen Energie seiner Moleküle und somit von seiner Temperatur ab.

Nehmen wir als Anfangszustand den festen Körper und erwärmen ihn bei konstantem Druck, so tritt bei bestimmten Temperaturen Verflüssigung oder Sublimation ein (siehe Abbildung 1.1). Die Schmelz- und Sublimationstemperaturen sind druckabhängig.

Befindet sich der Stoff im flüssigen Zustand und wird die Temperatur weiter erhöht, so tritt der Stoff in die gasförmige Phase über. Der Übergang flüssig-gasförmig kann auf zwei Arten erfolgen: Befindet sich der Stoff in einem Zustand unterhalb des kritischen Druckes (d.h. $p < p_k$), so erfolgt der Übergang durch Sieden und Verdampfen. Dieser Übergang ist gut beobachtbar. Oberhalb des kritischen Druckes ($p > p_k$) erfolgt der Übergang stetig und ist nicht beobachtbar. Folglich kann man im überkritischen Zustand nicht mehr zwischen **gasförmiger und flüssiger Phase unterscheiden**. Im Folgenden werden wir uns nur noch für die Umwandlung *flüssig-gasförmig* interessieren.

1.2.3 Die Zustandsgleichung eines realen Gases

Um die Umwandlung flüssig-gasförmig zu beschreiben, stellen wir Resultate von experimentellen Untersuchungen in einem p - V -Diagramm dar (siehe Abbildung 1.2) und diskutieren die einzelnen Isothermen (Kurven gleicher Temperatur).

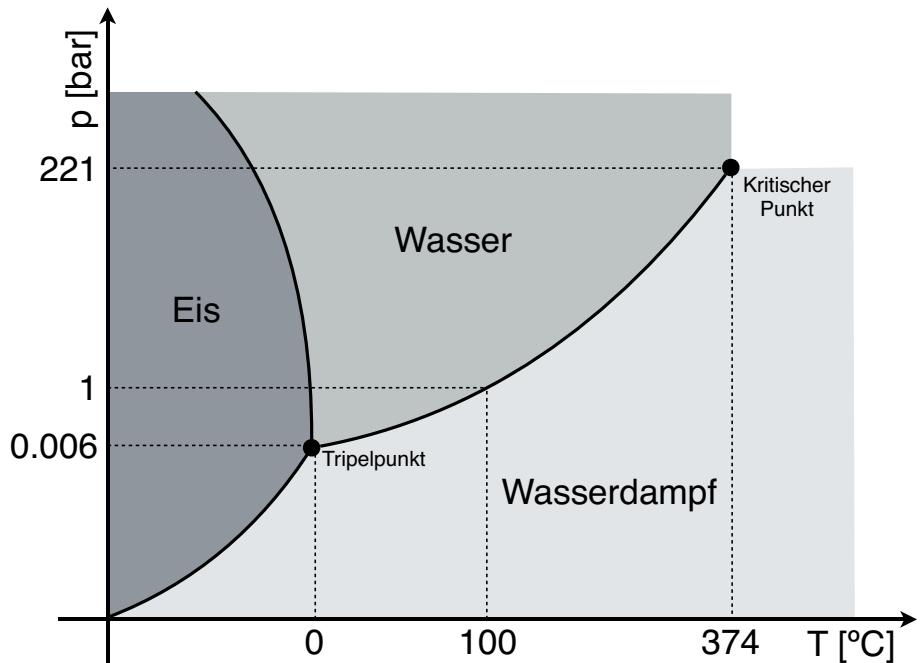


Abbildung 1.1: Phasendiagramm von Wasser (p - T -Darstellung)

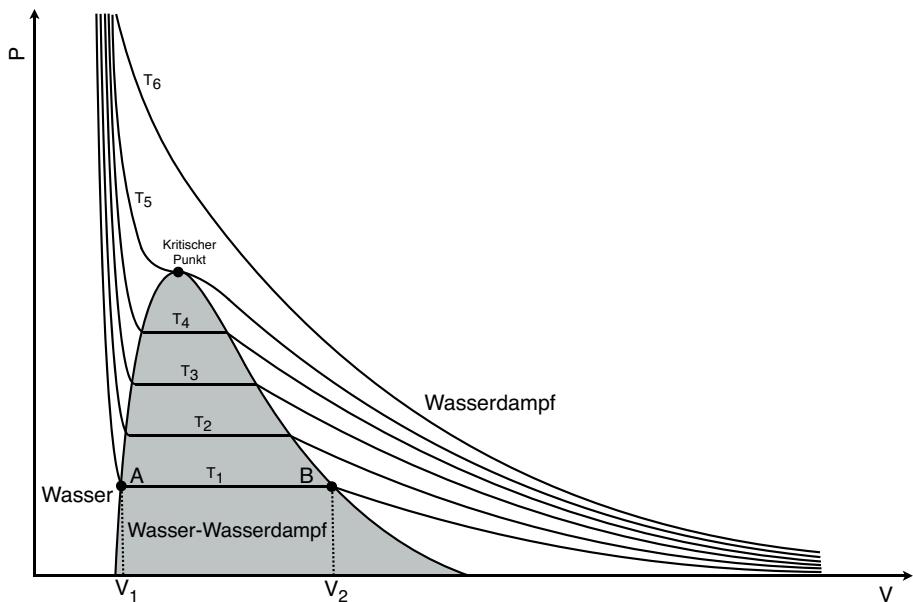


Abbildung 1.2: p - V -Phasendiagramm von Wasser.

Betrachten wir zuerst die Isotherme T_1 und beginnen mit grossen V -Werten, d.h. kleinem Druck p . Bei Verkleinerung des Volumens steigt der Druck an, bis im Punkt B der Sättigungsdruck erreicht wird. Wird das Volumen weiter verkleinert, so steigt der Druck nicht mehr an, sondern es tritt Verflüssigung ein. Schliesslich ist im Punkt A nur noch Flüssigkeit vorhanden. Entsprechend der kleinen Kompressibilität von Flüssigkeiten steigt bei weiterer Kompression der Druck steil an.

Entsprechendes gilt für die Isotherme T_2 , T_3 und T_4 . Beachte, dass der Sättigungsdruck für

höhere Temperaturen zunimmt, und dass das Flüssigkeitsvolumen V_2 und das Volumen V_1 des gesättigten Gases einander näherrücken!

Geht man zur Isotherme T_5 über, sieht man, dass V_1 und V_2 im Punkt K zusammenfallen und somit die Flüssigkeit und das Gas koexistieren. Für die Temperaturen oberhalb T_5 tritt überhaupt keine Phasenumwandlung ein. Die Isotherme (z. B. T_6) nehmen immer mehr die Gestalt einer Isotherme des "idealen Gases" an (Hyperbel $pV = \text{const}$). Man nennt die Temperatur, oberhalb welcher kein Phasenübergang flüssig-gasförmig stattfindet, die kritische Temperatur T_k , das gemeinsame Volumen im Punkt K das kritische Volumen V_k und den Druck im Punkt K den kritischen Druck p_k .

Die VAN DER WAALS-Gleichung beschreibt den gasförmigen und flüssigen Zustand in gleicher Weise. Für das Gebiet der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas weicht die VAN DER WAALS-Gleichung jedoch von den experimentellen Resultaten ab.

$$\left(p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) (V - nb) = nRT \quad (1.1)$$

| Grösse | Abkürzung |
|----------------------------------|---------------------|
| Stoffmenge (# mol) | n |
| p | äußerer Druck |
| T | absolute Temperatur |
| V | Volumen |
| $\left(\frac{n}{V} \right)^2 a$ | Binnendruck |
| $n b$ | Kovolumen |

Tabelle 1.1: physikalische Größen und ihre Abkürzungen

In Abbildung 1.3 vergleichen wir die VAN DER WAALS-Isotherme mit den experimentell bestimmten Isothermen (siehe Abbildung 1.2) im p -V-Diagramm.

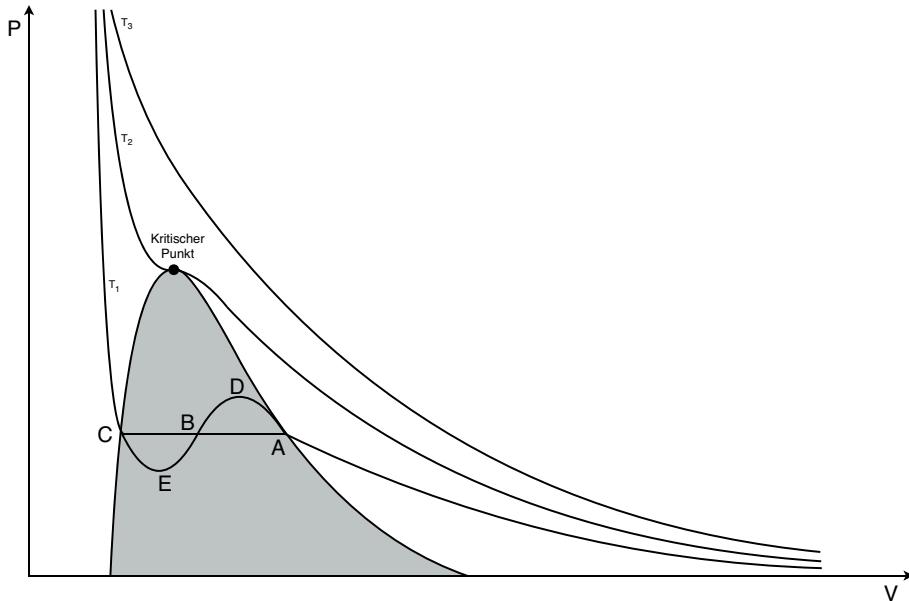


Abbildung 1.3: VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung

Die VAN DER WAALS-Isothermen stimmen ausserhalb des Sättigungsgebiets mit den experimentellen Werten überein. Die so gewonnenen Isothermen zeigen an der Stelle, wo der Sättigungsdruck erreicht wird, einen Knick. Dieser Knick fehlt in der VAN DER WAALS-Darstellung. Stattdessen wird fälschlicherweise eine *S*-förmige Schlaufe (ADBEC) beschrieben.

Maxwell hat gezeigt, dass in der VAN DER WAALS-Darstellung die dem Sättigungsdruck entsprechende horizontale Gerade so gelegt werden muss, dass die oberhalb liegende Fläche (ABD) der Schlaufe gleich der unterhalb liegenden (BCE) ist (Energie- und Entropie Satz). Erhöht man die Temperatur, so verschwinden die Flächen (ABD) und (BCE) im Punkt K. Die zugehörige Isotherme T_2 (=kritische Isotherme) hat nur noch einen Schnittpunkt mit der zu p_k gehörenden Horizontalen. (Die *S*-förmige Kurve kann auch experimentell durch *Siedeverzug* (von C nach E) und *Kondensationsverzug* (von A nach D) teilweise nachgemessen werden).

Da die VAN DER WAALS-Gleichung für die kritische Isotherme mit den experimentellen Daten übereinstimmt, kann man die kritischen Grössen aus der *speziellen Form* der kritischen Isotherme berechnen.

Die kritische Isotherme ist dadurch ausgezeichnet, dass sie im kritischen Punkt einen Wendepunkt und eine horizontale Tangente besitzt. Mit diesen beiden Bedingungen lassen sich aus der VAN DER WAALS-Gleichung die kritischen Grössen bestimmen:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a && \text{VAN DER WAALS-Gleichung} \\ \frac{dp}{dV} \Big|_K &= \frac{-nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = 0 && \text{horizontale Tangente in K} \\ \frac{d^2p}{dV^2} \Big|_K &= \frac{2nRT}{(V - nb)^3} - \frac{6an^2}{V^4} = 0 && \text{Wendepunkt in K} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen für den kritischen Druck, das kritische Volumen und die kritische Temperatur:

$$\begin{aligned} p_K &= \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \\ V_K &= 3nb \\ T_K &= \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Bestimmt man experimentell zwei der Grössen p_K , T_K und V_K , so kann man mit Hilfe der obigen Gleichung die Stoff-spezifischen Grössen a und b berechnen.

1.3 Experiment

1.3.1 Versuchszubehör

| Komponente | Anzahl |
|----------------------------|--------|
| Gerät zum kritischen Punkt | 1 |
| Kunststoffwanne | 1 |
| Umwälzthermostat | 1 |
| Wasserwanne | 1 |
| Kunststoffbalken | 1 |

1.3.2 Die Versuchsanordnung

Die Apparatur dient zur Untersuchung der Isothermen eines Gases.

- Die Apparatur besteht aus einem Glasrohr, in dem sich das zu untersuchende Gas befindet.
- Das Glasrohr ist auf einer Druckkammer aus rostfreiem Stahl befestigt. Die Druckkammer enthält Quecksilber. Ein Manometer zeigt den Druck in der Kammer an.
- Der Boden der Druckkammer besteht aus einer wasserfesten, deformierbaren Membran. Die Deformation der Membran bewirkt eine Verschiebung des Quecksilbers in das Reagenzglas und somit eine Kompression des Gases.
- Die Membrandeformation wird mit einem Kolben erreicht, der mit einem Rad via Spindel angetrieben wird.
- Das Reagenzglas ist von einer Cuvette (Plexiglas-Zylinder) umgeben. Die Cuvette wird mit Wasser einer bestimmten Temperatur gefüllt und bildet somit eine thermostatische Hülle (Wärmebad).
- Das Wasser wird durch den Umwälzthermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch die Cuvette gepumpt, so dass ein Kreislauf entsteht und das Reagenzglas stets von Wasser einer konstanten Temperatur umgeben wird.

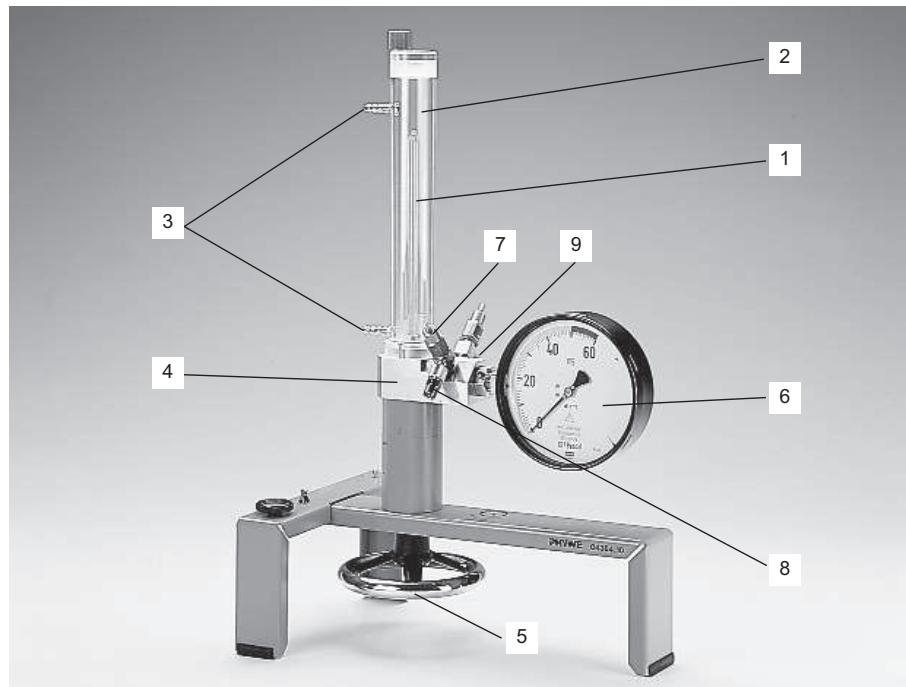


Abbildung 1.4: Der Versuchsaufbau. 1) Kompressions- und Messkapillare mit Skala. 2) Plexiglaszyliner. 3) Schlaucholiven zum Anschluss eines Umwälzthermostaten. 4) Druckkammer. 5) Handrad zur Volumenregulierung. 6) Manometer zur Messung des Gasdrucks in der Kapillare. 7) Einlassventil. 8) Anschlussgewinde zur Aufnahme von Gasdruckdosen. 9) Auslassventil mit Schlauchtülle zum Anschluss einer Vakuumpumpe.

1.3.3 Versuchsaufbau und Justage

Achtung:

- Bevor der Druck erhöht wird, muss die Cuvette mit Wasser gefüllt sein!
- Die Höchsttemperatur 55 °C darf nicht überschritten werden!
- Vorsicht beim Komprimieren: Der Druck darf nicht über 50 bar steigen.
- Bei kleinen Volumina (bei hoher Quecksilbersäule) und somit grossem Druck muss äusserst vorsichtig und langsam am Rad gedreht werden. Der Druck steigt plötzlich und stark an. Achte unbedingt darauf, dass der Druck niemals die 50 bar überschreitet.
- Ein zu hoher Wasserdruck führt zu einer Anhebung des Deckels und damit zum Austritt von Wasser in die Umgebung. Achte daher beim Füllen der Cuvette darauf, dass der Deckel nicht angehoben wird und dass die Öffnung durch das Thermometer verschlossen ist. Halte den Deckel gegebenenfalls mit der Hand fest, bis die Cuvette gefüllt ist.

- Versichere Dich, dass das Gasvolumen maximal (d.h. 4ml) ist. Dazu muss das Handrad im Gegenuhrzeigersinn vorsichtig bis zum unteren Anschlag gedreht werden.
- Fülle die Wasserwanne mit kaltem Leitungswasser. Im ersten Teil des Versuches benötigst Du 20°C kaltes Wasser. Füge gegebenenfalls einige Eiswürfel aus der Eismaschine im anderen Raum hinzu. Achte darauf, dass Du nicht zu viele Eiswürfel hinzugibst, damit die Temperatur die 20°C nicht zu stark unterschreitet.
- Tauche den Umwälzthermostaten in das Wasserbad ein und sorge mit dem kleinen Kunststoffbalken dafür, dass er stabil auf der Wanne steht. Die Heizschlange muss vollständig ins Wasser eingetaucht sein und sollte die Kunststoffwanne möglichst nicht berühren.
- Schalte die Umwälzpumpe ein.
- Stelle am Thermostat die gewünschte Temperatur ein, indem Du die gelbe Taste einmal drückst, so dass SET angezeigt wird. Durch erneutes Drücken der gelben Taste wird die Soll-Temperatur blinkend angezeigt. Mit der roten (wärmer) und der blauen (kälter) Taste kann nun die Soll-Temperatur verändert werden. Durch erneutes Drücken der gelben Taste wird der Wert gespeichert und nun wieder die Ist-Temperatur angezeigt.
- Warte mit dem Ablesen der Werte, bis die Temperatur erreicht konstant ist.
- Am Schluss des Versuches muss die Pumpe ausgeschaltet werden.
- Entleere die Cuvette, indem die Pumpe nach vorne gekippt wird, so dass der untere Schlauch keinen Bauch mehr aufweist.
- Sobald die Cuvette leer ist, wird die Umwälzpumpe seitwärts zurück in die Kunststoffschale gelegt und der Wassertank im Waschbecken entleert.
- Trockne den Wassertank mit Küchenpapier.

1.3.4 Durchführung

Bestimmung des kritischen Punktes

- Heize oder kühle das Wasser auf 20°C.
- Verkleinere nun das Volumen (durch Drehen am Rad im Uhrzeigersinn) in Schritten von 0.5 ml (bis $V=2\text{ml}$, nachher 0.1ml-Schritte) und miss den zugehörigen Druck. Achte darauf, dass sich bei jedem Messpunkt ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt (konstanter Druck, konstante Temperatur).
- Trage die Messpunkte in ein p - V -Diagramm ein.
- Erzeuge so fünf Isothermen bei 20°C, 30°C, 40°C, 45°C und 50°C. **Beachte:** Die erlaubte Höchsttemperatur von 55 °C und der Maximaldruck von 50 bar dürfen nicht überschritten werden!

Das Verhalten des Aggregatzustandes beim Überschreiten der kritischen Temperatur

Die Einteilung des Zustandsdiagrammes in verschiedene Phasenzenen (flüssig, flüssig und gasförmig, gasförmig) ist rein theoretisch. Dies zeigt man mit einem **Kreisprozess um den kritischen Punkt** (siehe Abbildung 1.5).

- Stelle einen Zustand mit Koexistenzbereich ($\rightarrow a$) gemäss Abbildung 1.5 bei einer Temperatur von ca. 42 °C ein. Miss p und V .
- Vergrössere das Volumen isotherm über den Punkt b bis zum Punkt c , in dem die gesamte Stoffmenge gasförmig ist. Beobachte den Meniskus der Flüssigkeit. Er verschwindet beim Punkt b . Miss p und V in b und c .
- Erhöhe die Temperatur (bei konstantem Volumen) über T_K auf ca. 48 °C ($\rightarrow d$). Miss p und V .
- Komprimiere das Gas isotherm bis $p \leq 50 \text{ bar}$ ($\rightarrow e$). Miss p und V .
- Kühle das Gas bei konstantem Volumen auf die Anfangstemperatur (42 °C) ab ($\rightarrow f$). Miss p und V .
- Vergrössere das Volumen (isotherm) bis zum Anfangspunkt a . Beachte: Im Punkt g erscheint der Meniskus am oberen Ende des Glasrohrs. Dies ist bezeichnend dafür, dass die gesamte Stoffmenge flüssig ist. Messe p und V in g .

Damit ist gezeigt, dass von Punkt b (gasförmig) bis Punkt g (flüssig) die gesamte Stoffmenge von der gasförmigen in die flüssige Phase überging, ohne dass eine Phasenumwandlung beobachtbar gewesen wäre. Eine Unterscheidung in gasförmige und flüssige Phase ist demnach in diesem Temperaturbereich sinnlos.

- Wiederholt den Versuch nochmals, jedoch startet ihr vom Punkt a mit einer Temperatur von 44 °C und erwärmt nur bis ($\rightarrow d$) 47 °C. Was bedeutet dies für die Abschätzung der kritischen Temperatur?

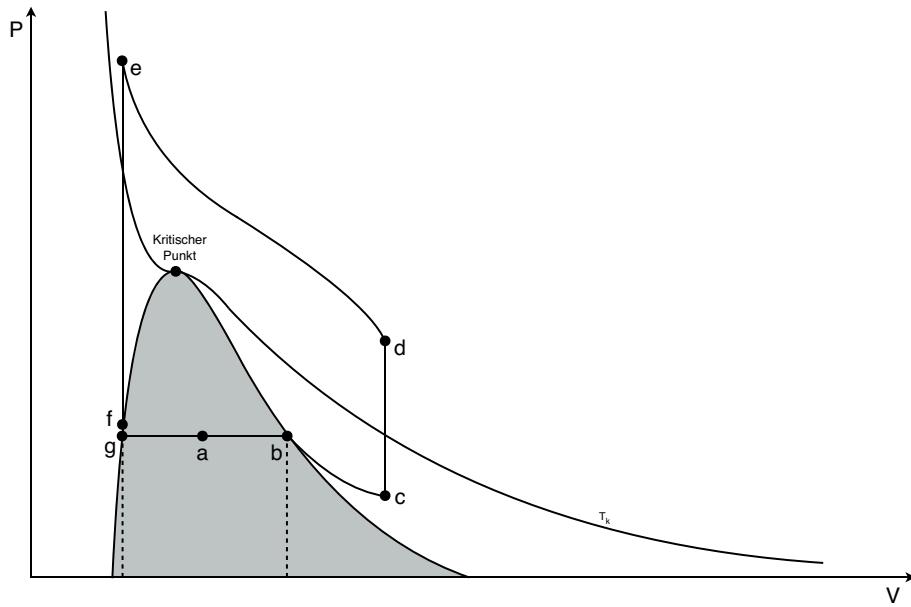


Abbildung 1.5: Kreisprozess um den kritischen Punkt

1.3.5 Aufgaben zur Auswertung

Bestimmung des kritischen Punktes

- Stelle die gemessenen Isothermen in einem p - V -Diagramm dar.
- Bestimme durch Approximation die kritischen Größen.
- Berechne die spezifischen Größen a und b der VAN DER WAALS-Gleichung.
- Untersuche den Zusammenhang der gasförmigen und flüssigen Phase, indem Du den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kreisprozess durchführst. Zeichne diesen Prozess im p - V -Diagramm.

Das Verhalten des Aggregatzustandes beim Überschreiten der kritischen Temperatur

- Diskutiere qualitativ und quantitativ die Ergebnisse.